

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. August 2003 (28.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/070705 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07D 231/14,**  
A01N 43/56

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/01178**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Februar 2003 (06.02.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

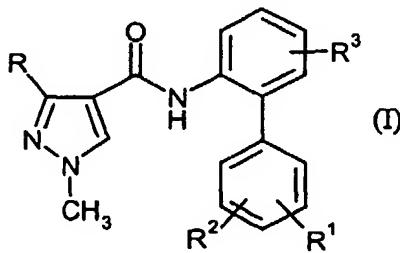
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: DISUBSTITUTED PYRAZOLYL CARBOXANILIDES

(54) Bezeichnung: DISUBSTITUIERTE PYRAZOLYLCARBOXANILIDE

WO 03/070705 A1



(57) Abstract: The invention relates to novel pyrazolyl carboxanilides of formula (I), in which R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are defined as per the description, to several methods for producing said substances and to the use thereof for combating undesired micro-organisms. The invention also relates to novel intermediate products and to the production of the same.

(57) Zusammenfassung: Neue Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) (I) in welcher R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zum Herstellen dieser Stoffe und deren Verwendung zum Bekämpfen von unerwünschten Mikroorganismen, sowie neue Zwischenprodukte und deren Herstellung.



**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht*

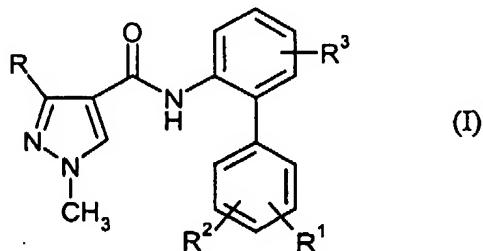
*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Disubstituierte Pyrazolylcarboxanilide**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pyrazolylcarboxanilide, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von schädlichen Mikroorganismen im Pflanzenschutz und Materialschutz.

10 Es ist bereits bekannt geworden, dass zahlreiche Carboxanilide fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. EP 0 545 099 und JP 9132567). Die Wirksamkeit der dort beschriebenen Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I)



15 gefunden, in welcher

R für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

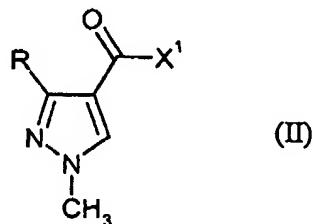
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen stehen,

R<sup>3</sup> für Fluor steht.

25 Weiterhin wurde gefunden, dass man Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) erhält, indem man

- 2 -

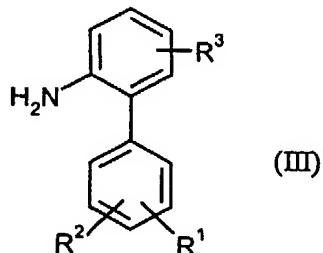
## a) Pyrazolylcarbonsäurehalogenide der Formel (II)



in welcher

5            R        die oben angegebenen Bedeutungen hat,  
 X¹        für Halogen steht,

mit Anilinderivaten der Formel (III)

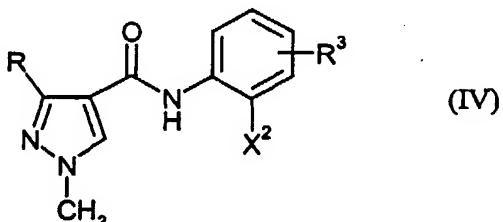


in welcher

10           R¹, R² und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

## 15           b) Halogenpyrazolcarboxanilide der Formel (IV)

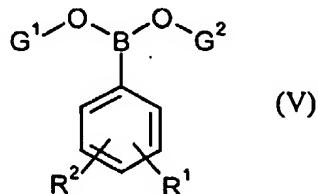


in welcher

R und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
 X²        für Brom oder Iod steht,

- 3 -

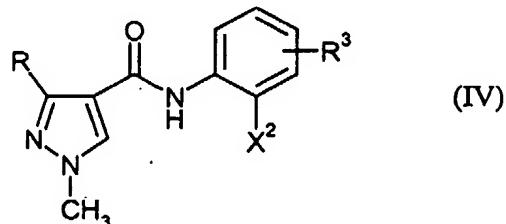
mit Boronsäurederivaten der Formel (V)



5 in welcher  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
 G<sup>1</sup> und G<sup>2</sup> jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen  
 stehen,

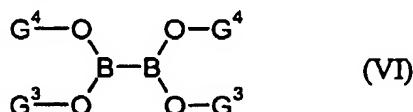
10 in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säure-  
 bindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels um-  
 setzt, oder

c) Halogenpyrazolcarboxanilide der Formel (IV)



15 in welcher  
 R und R<sup>3</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
 X<sup>2</sup> für Brom oder Iod steht,

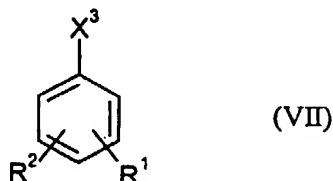
in einer ersten Stufe mit einem Diboran-Derivat der Formel (VI)



20 in welcher  
 G<sup>3</sup> und G<sup>4</sup> jeweils für Alkyl oder gemeinsam für Alkandiyl stehen,

- 4 -

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt und ohne Aufarbeitung in einer zweiten Stufe mit Halogenbenzolderivaten der Formel (VII)



in welcher

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X<sup>3</sup> für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonyloxy steht,

10 in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

15 Schließlich wurde gefunden, dass die neuen Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwendbar sind.

20 Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) eine wesentlich bessere fungizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichen, vorbekannten Wirkstoffe gleicher Wirkungsrichtung.

25 Die erfindungsgemäßen Pyrazolylcarboxanilide sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

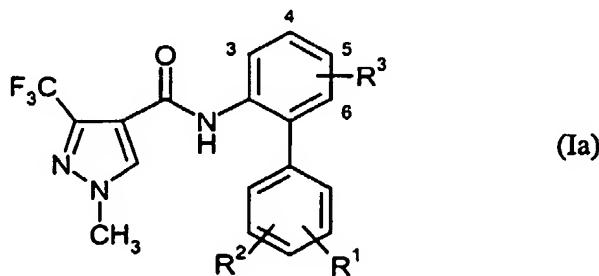
Bevorzugt sind Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher

R für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Cyclopropyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio oder Trifluormethylthio stehen,  
 5 R<sup>3</sup> für Fluor steht.

Besonders bevorzugt sind Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher  
 10 R für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen,  
 R<sup>3</sup> für Fluor steht.  
 15 Ganz besonders bevorzugt sind Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher R<sup>1</sup> für Fluor und R<sup>2</sup> für Chlor steht.  
 Ganz besonders bevorzugt sind Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher R<sup>1</sup> für Fluor und R<sup>2</sup> für Fluor steht.  
 20 Ganz besonders bevorzugt sind Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher R<sup>1</sup> für Methyl oder Trifluormethyl steht.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (Ia),



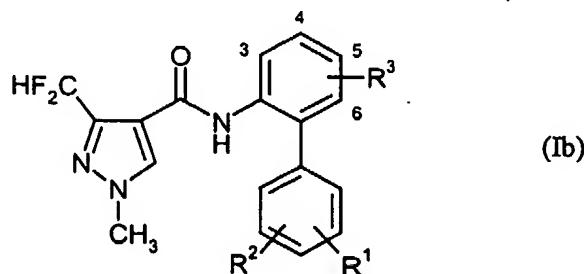
25 in welcher  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl,

- 6 -

Trifluorethyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio stehen und

5 R<sup>3</sup> für Fluor steht.

Vorzugsweise Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenso Verbindungen der Formel (Ib),



10 in welcher

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio stehen und

15 R<sup>3</sup> für Fluor steht.

Die vorliegende Anmeldung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (Ia), in  
20 welcher

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen und

R<sup>3</sup> für Fluor steht.

25

Die vorliegende Anmeldung betrifft ebenso insbesondere Verbindungen der Formel (Ib), in welcher

$R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen und

$R^3$  für Fluor steht.

5

Die vorliegende Anmeldung betrifft ganz besonders bevorzugt Verbindungen der Formel (Ia), in welcher

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, 10 Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen und

$R^3$  für 3-Fluor oder 5-Fluor steht.

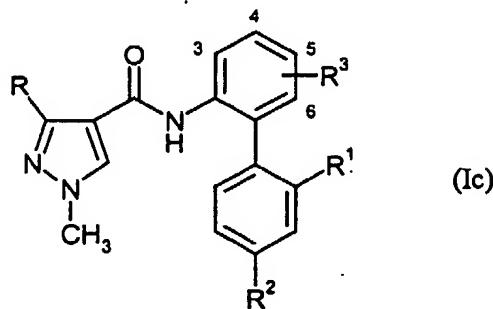
Die vorliegende Anmeldung betrifft ebenso ganz besonders bevorzugt Verbindungen der Formel (Ib), in welcher

15

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen und

$R^3$  für 3-Fluor oder 5-Fluor steht.

20 Außerdem bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Ic),



in welcher

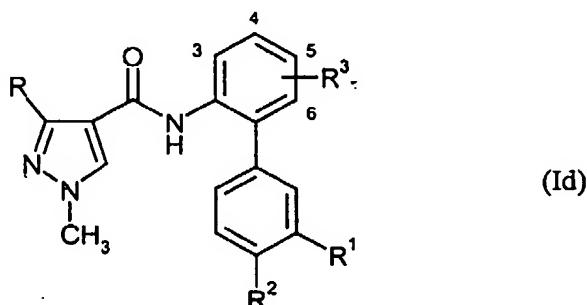
$R$  für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, 25 Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluor-

methoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio stehen und

5 R<sup>3</sup> für Fluor steht.

Außerdem bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Id),



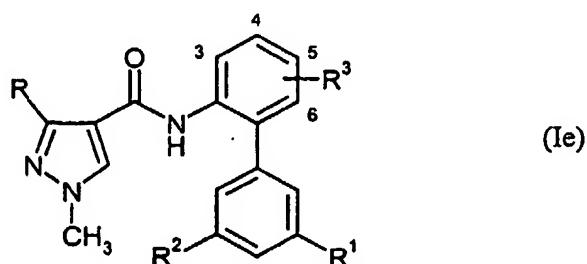
in welcher

R für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

10 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio stehen und

15 R<sup>3</sup> für Fluor steht.

Außerdem bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Ie),



20 in welcher

R für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

5        R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio stehen und

R<sup>3</sup> für Fluor steht.

10      Die vorliegende Anmeldung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (Ic), in welcher

R        für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen und

R<sup>3</sup>      für Fluor steht.

15

Die vorliegende Anmeldung betrifft ebenso insbesondere Verbindungen der Formel (Id), in welcher

R        für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

20      R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen und

R<sup>3</sup>      für Fluor steht.

25      Die vorliegende Anmeldung betrifft ebenso insbesondere Verbindungen der Formel (Id), in welcher

R        für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

30      R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen und

R<sup>3</sup>      für Fluor steht.

Die vorliegende Anmeldung betrifft ganz besonders bevorzugt Verbindungen der Formel (Ie), in welcher

R für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl,

5 Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen und

R<sup>3</sup> für 3-Fluor oder 5-Fluor steht.

Die vorliegende Anmeldung betrifft ebenso ganz besonders bevorzugt Verbindungen der Formel (Id), in welcher

10 R für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl,

Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen und

R<sup>3</sup> für 3-Fluor oder 5-Fluor steht.

15 Die vorliegende Anmeldung betrifft ebenso ganz besonders bevorzugt Verbindungen der Formel (Ie), in welcher

R für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl,

Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen und

20 R<sup>3</sup> für 3-Fluor oder 5-Fluor steht.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die 25 Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend. Außerdem können auch einzelne Definitionen entfallen.

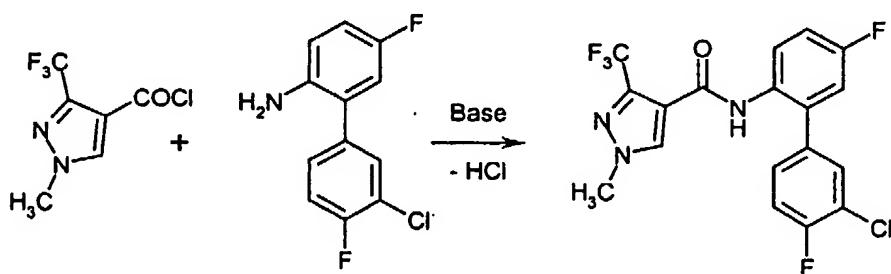
30 Gesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Durch Halogen substituierte Reste, z.B. Halogenalkyl, sind einfach oder mehrfach bis zur maximal möglichen Substituentenzahl halogeniert. Bei mehrfacher Halogenierung können die Halogenatome gleich oder verschieden sein. Halogen steht dabei für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Fluor, Chlor oder Brom.

5

Verwendet man beispielsweise 1-Methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-carbonylchlorid und 3'-Chlor-4',5-difluor-1,1'-biphenyl-2-amin als Ausgangsstoffe sowie ein Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens a) durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:

10



15

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) als Ausgangsstoffe benötigten Pyrazolylcarbonsäurehalogenide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) steht R für Difluormethyl oder Trifluormethyl. X<sup>1</sup> steht bevorzugt für Chlor.

20

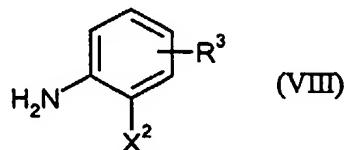
Die Pyrazolylcarbonsäurehalogenide der Formel (II) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. JP 01290662 und US 5,093,347). Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) als Ausgangsstoffe benötigten Anilin-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) stehen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

25

Die Anilin-Derivate der Formel (III) sind noch nicht bekannt und als neue chemische Verbindungen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

- 12 -

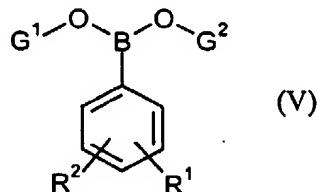
## d) Fluorhalogenaniline der Formel (VIII)



in welcher  
 $R^3$  und  $X^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

mit einem Boronsäurederivat der Formel (V)

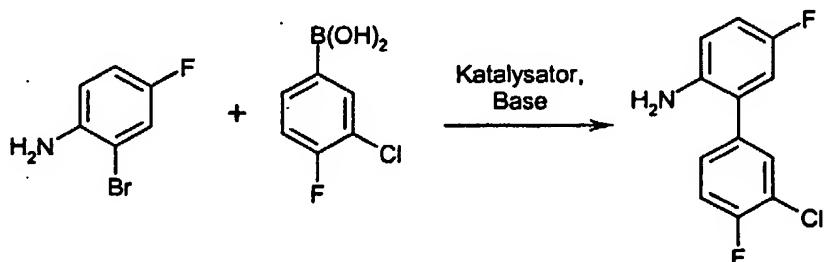


in welcher  
 $R^1$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
10  $G^1$  und  $G^2$  jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen  
stehen,

15 in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels

umgesetzt.

Verwendet man beispielsweise 2-Brom-4-fluor-anilin und 3-Chlor-4-fluorphenylboronsäure als Ausgangsstoffe sowie eine Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens d) durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:



20

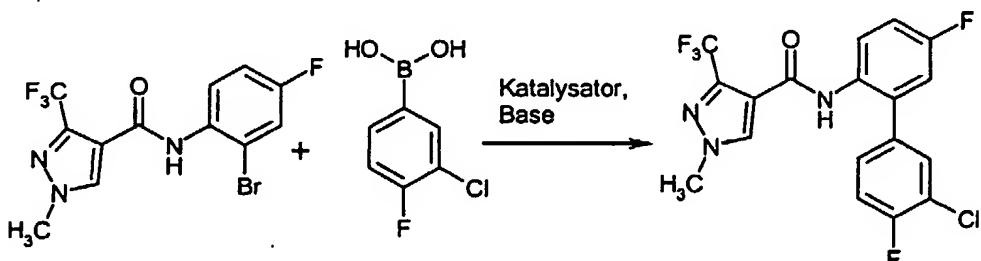
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) als Ausgangsstoffe benötigten Fluorhalogenaniline sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) steht R<sup>3</sup> für Fluor und X<sup>2</sup> für Brom oder Iod.

5 Die Fluorhalogenaniline der Formel (VIII) sind bekannt oder können nach bekannten Methoden erhalten werden (vgl. z.B. US 28939 oder J. Org. Chem. 2001, 66, 4525-4542).

10 Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) als Ausgangsstoffe benötigten Boronsäurederivate sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) stehen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> angegeben wurden. G<sup>1</sup> und G<sup>2</sup> stehen bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

15 Boronsäuren der Formel (V) sind bekannte Synthesekalzien. Sie können auch unmittelbar vor der Reaktion direkt aus Halogenbenzolderivaten und Boronsäureestern hergestellt und ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt werden.

20 Verwendet man N-(2-Brom-4-fluorphenyl)-1-methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-carboxamid und 3-Chlor-4-fluorphenylboronsäure als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator und eine Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens b) durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:

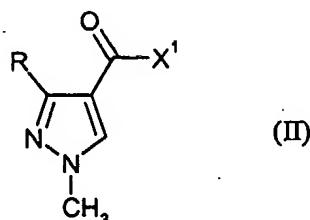


25 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenpyrazolcarboxanilide sind durch die Formel (IV) allgemein defi-

niert. In dieser Formel (IV) stehen R und R<sup>3</sup> bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden. X<sup>2</sup> steht bevorzugt für Brom oder Iod.

5 Die Halogenpyrazolcarboxanilide der Formel (IV) sind noch nicht bekannt. Sie sind neue chemische Verbindungen und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

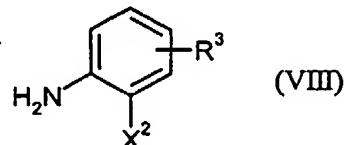
e) Pyrazolycarbonsäurehalogenide der Formel (II)



10

in welcher  
 R die oben angegebenen Bedeutungen hat,  
 X¹ für Halogen steht,

15 mit Fluorhalogenanilinen der Formel (VIII)

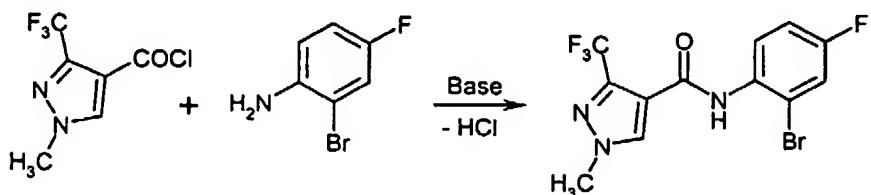


20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Verwendet man beispielsweise 1-Methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-carbonylchlorid und 2-Brom-4-fluoranilin als Ausgangsstoffe sowie ein Base, so kann der

- 15 -

Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens e) durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:



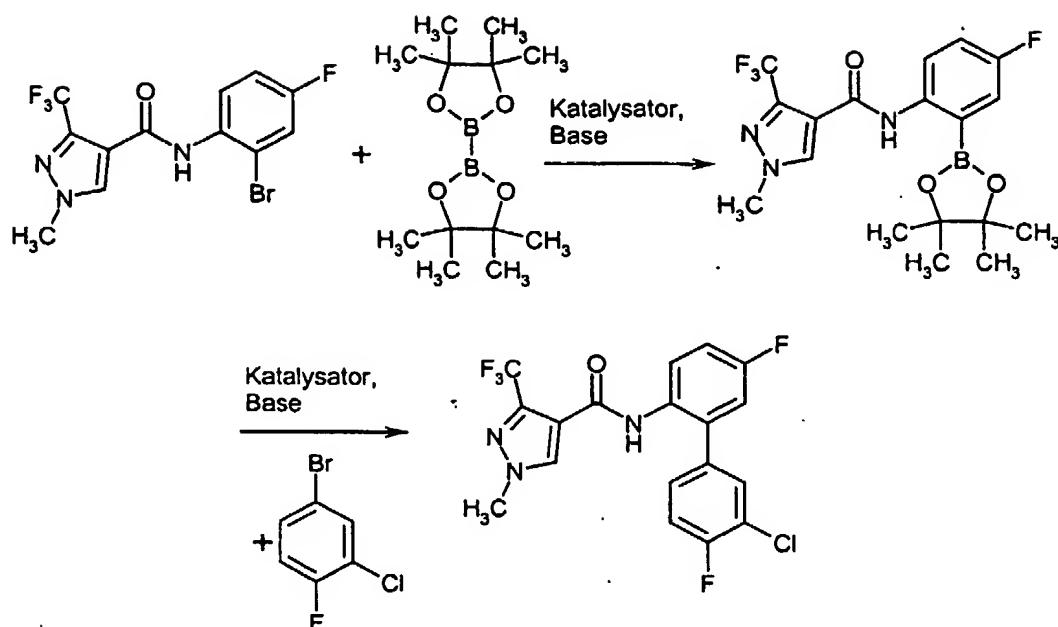
5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) als Ausgangsstoffe benötigten Pyrazolylcarbonsäurehalogenide der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren a) beschrieben worden.

10 Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) als Ausgangsstoffe benötigten Fluorhalogenaniline der Formel (VIII) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren d) beschrieben worden.

15 Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) als Ausgangsstoffe benötigten Boronsäuren der Formel (V) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren d) beschrieben worden.

20 Verwendet man beispielsweise *N*-(2-Brom-4-fluorphenyl)-1-methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-carboxamid und 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi-1,3,2-dioxaborolan in der ersten Stufe und weiterhin 4-Brom-2-chlor-1-fluorbenzol in der zweiten Stufe als Ausgangsstoffe, sowie in jeder Stufe einen Katalysator und eine Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens c) durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:

- 16 -



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenpyrazolcarboxanilide der Formel (IV) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren b) beschrieben worden.

5

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Diboran-Derivate sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) stehen  $G^3$  und  $G^4$  bevorzugt jeweils für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder gemeinsam für Tetramethylethylen.

10

Die Diboran-Derivate der Formel (VI) sind allgemein bekannte Synthesekalzien.

15

Die außerdem zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenbenzolderivate sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) stehen  $R^1$  und  $R^2$  bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.  $X^3$  steht für bevorzugt für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonyloxy.

20

Die Halogenbenzolderivate der Formel (VII) sind allgemein bekannte Synthesekemikalien.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrens a) und 5 e) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan 10 oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylyether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

15 Die erfindungsgemäßen Verfahren a) und e) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-20 methylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Caesiumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, Pyridin, 25 N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren a) und e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen 30 arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 110°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Pyrazolylcarbonsäurehalogenides der Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Anilinderivat der Formel (III) ein.

5

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IV) setzt man pro Mol des Pyrazolylcarbonsäurehalogenides der Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Fluorhalogenanilin der Formel (VIII) ein.

10

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren b), c) und d) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylool oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, s- oder t-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

15

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrens b), c) und d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 110°C.

20

Die erfindungsgemäßen Verfahren b), c) werden und d) gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen an-

organischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkali-  
metall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -fluoride,  
-phosphate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid,  
Natriumamid, Lithiumdiisopropylamid, Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-  
5 tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Natri-  
umphosphat, Kaliumphosphat, Kaliumfluorid, Cäsiumfluorid, Natriumcarbonat,  
Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Cäsium-  
carbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin,  
10 N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-  
Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diaza-  
bicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die erfindungsgemäßen Verfahren b), c) und d) werden in Gegenwart eines Kata-  
lysators, wie beispielsweise eines Palladiumsalzes oder -komplexes, durchgeführt.  
15 Hierzu kommen vorzugsweise Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Tetrakis-(triphe-  
nylphosphin)-palladium, Bis-(triphenylphosphin)-palladiumdichlorid oder 1,1'-Bis-  
(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)chlorid infrage.

Es kann auch ein Palladiumkomplex in der Reaktionsmischung erzeugt werden,  
20 wenn man ein Palladiumsalz und einen Komplexligand, wie beispielsweise Triethyl-  
phosphan, Tri-tert-butylphosphan, Tricyclohexylphosphan, 2-(Dicyclohexylphos-  
phan)-biphenyl, 2-(Di-tert-butylphosphan)-biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-  
(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Triphenylphosphan, Tris-(o-tolyl)-phosphan, Natri-  
um-3-(diphenylphosphino)benzolsulfonat, Tris-2-(methoxyphenyl)-phosphan, 2,2'-  
25 Bis-(diphenylphosphan)-1,1'-binaphthyl, 1,4-Bis(diphenylphosphan)-butan, 1,2-Bis-  
(diphenylphosphan)-ethan, 1,4-Bis(dicyclohexylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(dicyclo-  
hexylphosphan)-ethan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl,  
Bis(diphenylphosphino)ferrocen oder Tris-(2,4-tert-butylphenyl)-phosphit getrennt  
zur Reaktion zugibt.

30 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) zur Herstellung der  
Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Halogenpyrazolcarboxanilids der

Formel (IV) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol an Boronsäurederivat der Formel (V) ein.

5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Halogenpyrazolcarboxanilids der Formel (IV) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol an Diboran-Derivat der Formel (VI) und 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol an Halogenbenzolderivat der Formel (VII) ein.

10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (III) setzt man pro Mol des Fluorhalogenanilins der Formel (VIII) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol an Boronsäurederivat der Formel (V) ein.

15 Die erfindungsgemäßen Verfahren a), b), c), d) und e) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck – im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar – zu arbeiten.

20 Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

25 Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

30 Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

30 Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;

Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

5 Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;

10 Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;

Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;

15 Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;

20 Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;

25 Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;

Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;

30 Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercosporella herpotrichoides*.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

5 Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

10 Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 15 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

20 Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfnungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die 5 durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe 10 der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

15 Die erfundungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen, Injizieren und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

20 Im Materialschutz lassen sich die erfundungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

25 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfundungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, 30 Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Ma-

terialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, 5 Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und 10 Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:  
15 Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,  
Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,  
Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,  
Coniophora, wie *Coniophora puetana*,  
Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,  
20 Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,  
Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,  
Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,  
Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,  
Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,  
25 Escherichia, wie *Escherichia coli*,  
Pseudomonas, wie *Pseudomonas aeruginosa*,  
Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/ 30 oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate,

Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen 5 der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte 10 aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, 15 wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff 20 und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kiesel-säure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen 25 infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Bims, Marmor, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnuss-schalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Poly- 30 oxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

**Fungizide:**

2-Phenylphenol; 8-Hydroxychinolinsulfat; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamin; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chlor-

neb; Chlorothalonil; Chlozolinate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram;

Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclofame; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumetorim; Dimethirimol;

5 Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam;

10 Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxy; Furametpyr; Furcarbanil; Furmeccyclox;

15 Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesil); Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxy; Metalaxy-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Met-20 sulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin;

25 Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifeno; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine;

Quinconazole; Quinoxifen; Quintozene; Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur;

30 Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolyfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Tri-

cyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram; Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorphenyl)-2-propinyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl- 2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamid;

5 1-(1-Naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion;  
2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin;  
2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamid;  
2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamide;  
3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril;

10 Actinovate; cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol;  
Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat;  
Monokaliumcarbonat;  
N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid;  
N-Butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amin;

15 Natriumtetrathiocarbonat;  
sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Kupferhydroxid; Kupfernaphthenat; Kupferoxychlorid; Kupfersulfat; Cufraneb; Kupferoxid; Mancopper; Oxine-copper.

20 **Bakterizide:**  
Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

25 **Insektizide / Akarizide / Nematizide:**  
Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrithrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomers, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin,  
30 Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus

thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, 5 BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben,

10 Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clopythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazaben, Codlemone, Courmaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cyclopene, Cycloprothrin, 15 Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothonin (1R-trans-isomer), Cyromazine,

20 DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil, Dislubenzuron, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439, Eflusilanate, Emamectin, Emamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomophthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimes,

25 Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazofos, Flutenzin (Flufenazine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb,

30 Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, Granuloseviren, Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexy-

thiazox, Hydramethylnone, Hydroprene,  
IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos,  
Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,  
Japonilure, Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene,  
5 Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron,  
Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos,  
Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion,  
Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb,  
Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700,  
10 Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800,  
Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitencyram,  
Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron,  
OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl,  
15 Oxydemeton-methyl,  
Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-,  
trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthroate, Phorate,  
Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide,  
Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Prallethrin, Profenofos, Promecarb,  
20 Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifentibute,  
Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl,  
Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,  
Quinalphos,  
Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525,  
25 S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen,  
Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121,  
Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin,  
Temeephos, Temivinphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon,  
Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid,  
30 Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb,  
Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralomethrin,  
Tralochthrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron,

Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,  
Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii,  
WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, XMC, Xylcarb,  
ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901,  
5 die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamid (Tsumacide Z),  
die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]-  
octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-  
Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923),  
10 sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze  
oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit  
Düngemitteln und Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semiochemicals ist möglich.

15 Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch  
sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykoti-  
sches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze,  
Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie Candida albicans,  
20 Candida glabrata) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie Asper-  
gillus niger und Aspergillus fumigatus, Trichophyton-Spezies wie Trichophyton  
mentagrophytes, Microsporon-Spezies wie Microsporon canis und audouinii. Die  
Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren myko-  
tischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

25 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus be-  
reiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritz-  
pulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die  
Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprü-  
hen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich,  
30 die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirk-

stoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

5        Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandsmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandsmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandsmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandsmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

15      Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert.

25      Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

30      Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive („synergistische“) Effekte auftreten. So

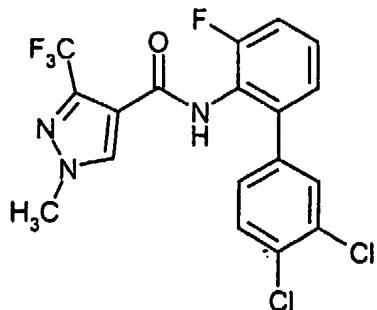
sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder 5 gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

10 Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentchnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen 15 Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften 20 sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, 25 wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren 30 Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden „Bt Pflanzen“). Als

Eigenschaften („Traits“) werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften („Traits“) werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. „PAT“-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften („Traits“) verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für „Bt Pflanzen“ seien 5 Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante 10 Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz 15 gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten 20 mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften („Traits“).

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den 25 Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorfugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell 30 aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

HerstellungsbeispieleBeispiel 1

5

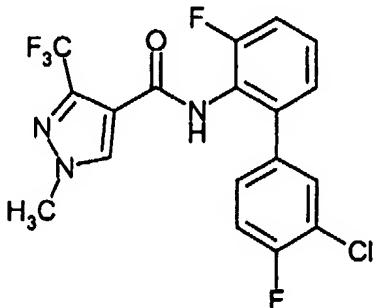
Verfahren a)

0,333 g (1,3 mmol) 3',4'-Dichlor-3-fluor-1,1'-biphenyl-2-amin und 0,33 g (1,56 mmol) 1-Methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-carbonylchlorid werden in 6 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 0,36 ml (2,6 mmol) Triethylamin versetzt. Die Reaktionslösung wird 16 Stunden bei 60°C gerührt. Zur Aufarbeitung wird aufkonzentriert und mit Cyclohexan/Essigsäureethylester an Kieselgel chromatographiert.

10

Man erhält 0,39 g (72 % d. Th.) N-(3',4'-Dichlor-3-fluor-1,1'-biphenyl-2-yl)-1-methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-carboxamid mit dem logP (pH2,3) = 3.10.

15

Beispiel 2Verfahren b)

20 0,256 g (0,7 mmol) N-(2-Brom-6-fluorphenyl)-1-methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-carboxamid und 0,12 g (0,77 mmol) 3-Chlor-4-fluorphenylboronsäure werden

unter Ausschluss von Sauerstoff in einer Mischung aus 8 ml Toluol, 1,5 ml Ethanol und 5,25 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung unter Argon suspendiert. Die Reaktionsmischung wird mit einer katalytischen Menge (0,01-0,3 Äquivalente) Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium(0) versetzt und unter Argon eine Stunde auf 100°C erwärmt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden eingeengt und der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

10 Man erhält 0,27 g (96 % d. Th.) *N*-(3'-Chlor-3,4'-difluor-1,1'-biphenyl-2-yl)-1-methyl-3-(trifluorethyl)-1*H*-pyrazol-4-carboxamid mit dem logP (pH2,3) = 3.04.

15 Analog den Beispielen 1 und 2, sowie entsprechend den Angaben in den allgemeinen Beschreibungen der Verfahren a) und b), werden die in der nachstehenden Tabelle 1 genannten Verbindungen der Formel (I) erhalten.

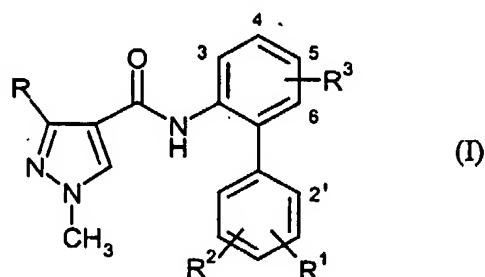


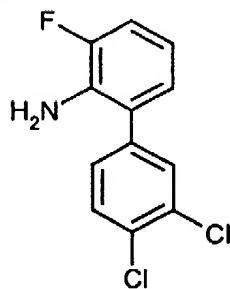
Tabelle 1

| Bsp. | R                | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> | logP |
|------|------------------|----------------|----------------|----------------|------|
| 3    | CF <sub>3</sub>  | 3'-Cl          | 4'-Cl          | 4-F            | 3,75 |
| 4    | CF <sub>3</sub>  | 3'-Cl          | 4'-F           | 4-F            | 3,51 |
| 5    | CF <sub>3</sub>  | 3'-Cl          | 4'-Cl          | 5-F            | 3,57 |
| 6    | CF <sub>3</sub>  | 3'-Cl          | 4'-F           | 5-F            | 3,26 |
| 7    | CHF <sub>2</sub> | 3'-Cl          | 4'-Cl          | 3-F            | 3,10 |
| 8    | CHF <sub>2</sub> | 3'-Cl          | 4'-F           | 3-F            | 2,83 |
| 9    | CHF <sub>2</sub> | 3'-Cl          | 4'-Cl          | 4-F            | 3,55 |

| Bsp. | R                | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> | logP |
|------|------------------|----------------|----------------|----------------|------|
| 10   | CHF <sub>2</sub> | 3'-Cl          | 4'-F           | 4-F            | 3,29 |
| 11   | CHF <sub>2</sub> | 3'-Cl          | 4'-Cl          | 5-F            | 3,33 |
| 12   | CHF <sub>2</sub> | 3'-Cl          | 4'-F           | 5-F            | 3,07 |
| 13   | CHF <sub>2</sub> | 3'-F           | 5'-F           | 6-F            | 2,64 |
| 14   | CHF <sub>2</sub> | 3'-F           | 5'-F           | 4-F            | 3,03 |
| 15   | CHF <sub>2</sub> | 3'-F           | 5'-F           | 5-F            | 2,81 |

Herstellung eines Vorproduktes der Formel (III)

5      Beispiel (III-1)



Verfahren d)

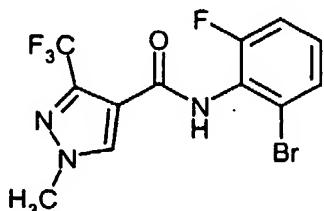
51,2 g (0,268 mol) 3,4-Dichlorphenylboronsäure und 42,5 g (0,223 mol) 2-Brom-6-fluoranilin werden unter Ausschluss von Sauerstoff in einer Mischung aus 300 ml Toluol, 30 ml Ethanol und 220 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung unter Argon suspendiert. Die Reaktionsmischung wird mit 2,6 g Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) versetzt und 12 Stunden bei 80°C gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden eingeengt und der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (3:1) an Kieselgel chromatographiert.

Man erhält 37,4 g (65 % d. Th.) 3',4'-Dichlor-3-fluor-1,1'-biphenyl-2-amin mit dem logP (pH2,3) = 4,09.

Beispiel (III-2)

Analog Beispiel (III-1) wurde 3',4'-Dichlor-5-fluor-1,1'-biphenyl-2-amin mit dem logP (pH2,3) = 3,62 erhalten.

5

Herstellung der Vorprodukte der Formel (IV)Beispiel (IV-1)

10

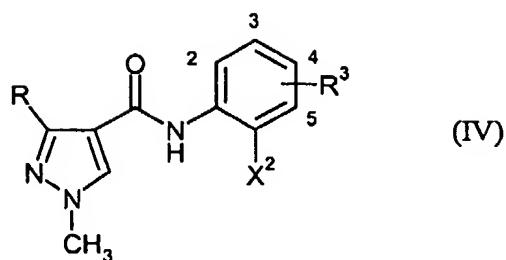
## Verfahren e)

1,0 g (5,6 mmol) 2-Brom-6-fluoranilin werden in 5 ml Toluol gelöst und mit einer Lösung von 0,6 g (2,8 mmol) 1-Methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-carbonylchlorid in 2 ml Toluol versetzt. Die Reaktionslösung wird 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufreinigung wird die Reaktionsmischung über eine kombinierte Säule bestehend aus **saurem Anionentauscher und Kieselgel mit Essigsäureethylester** eluiert.

Man erhält 0,57 g (55,6 % d. Th.) **N-(2-Brom-6-fluorphenyl)-1-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol-4-carboxamid** mit dem logP (pH2,3) = 2,12.

Analog Beispiel (IV-1) sowie entsprechend den Angaben in der allgemeinen Beschreibungen des Verfahrens e), werden die in der nachstehenden Tabelle 2 genannten Verbindungen der Formel (IV) erhalten.

25

Tabelle 2

| Bsp. | R                | R <sup>3</sup> | X <sup>2</sup> | logP |
|------|------------------|----------------|----------------|------|
| IV-2 | CF <sub>3</sub>  | 3-F            | Br             | 2,80 |
| IV-3 | CF <sub>3</sub>  | 4-F            | Br             | 2,52 |
| IV-4 | CHF <sub>2</sub> | 2-F            | Br             | 1,89 |
| IV-5 | CHF <sub>2</sub> | 3-F            | Br             | 2,53 |
| IV-6 | CHF <sub>2</sub> | 4-F            | Br             | 2,26 |

5 Die Bestimmung der in den voranstehenden Tabellen und Herstellungsbeispielen angegebenen logP-Werte erfolgt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

10 Die Bestimmung erfolgt im sauren Bereich bei pH 2.3 mit 0,1 % wässriger Phosphorsäure und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril.

15 Die Eichung erfolgt mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

20 Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

AnwendungsbeispieleBeispiel A5      **Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv**

Lösungsmittel:      24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator:            1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Apfelmehltaueregers *Podosphaera leucotricha* inkuliert. Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % aufgestellt.

20

10 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

25

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

30

Tabelle A  
Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

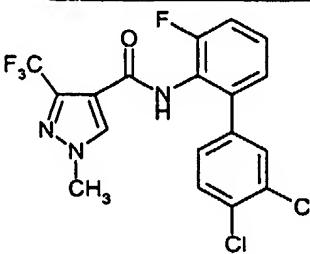
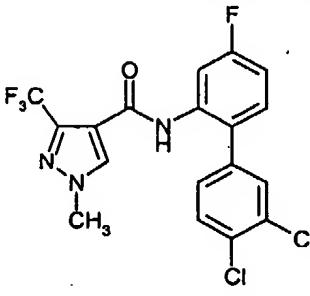
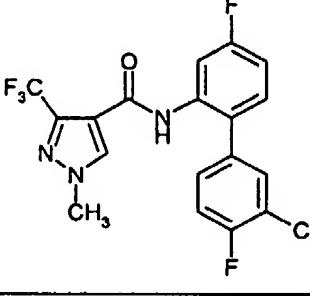
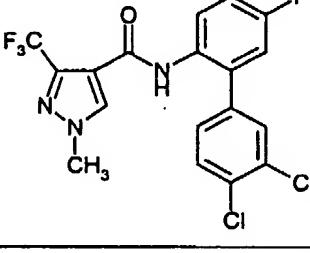
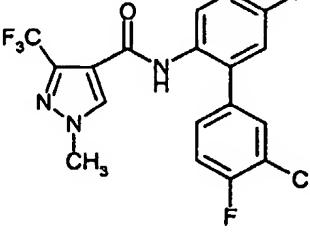
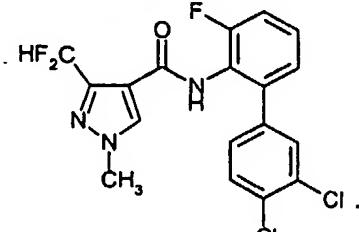
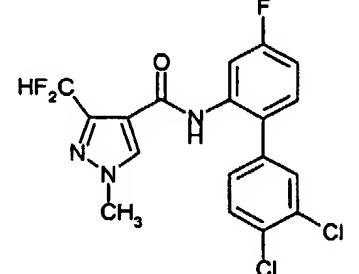
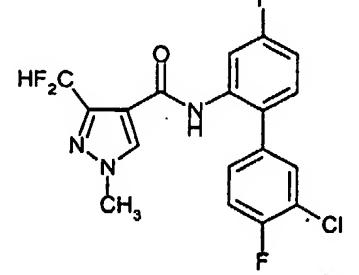
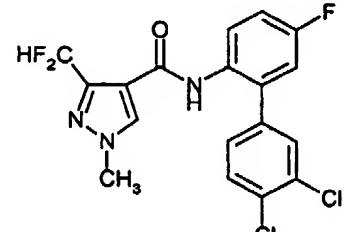
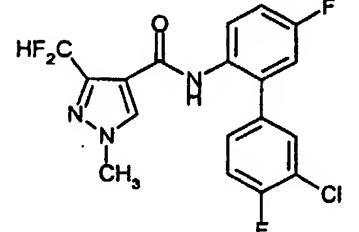
| Wirkstoff   | Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha | Wirkungsgrad in % |
|---|-----------------------------------|-------------------|
| 1    | 100                               | 100               |
| 3   | 100                               | 100               |
| 4  | 100                               | 100               |
| 5  | 100                               | 100               |
| 6  | 100                               | 100               |

Tabelle A  
Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

| Wirkstoff |   | Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha | Wirkungsgrad in % |
|-----------|---|-----------------------------------|-------------------|
| 7         |    | 100                               | 100               |
| 9         |    | 100                               | 83                |
| 10        |  | 100                               | 100               |
| 11        |  | 100                               | 100               |
| 12        |  | 100                               | 100               |

Beispiel B**Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv**

5      Lösungsmittel:    24,5 Gewichtsteile Aceton  
                          24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid  
Emulgator:            1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

10     Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15     Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Sphaerotheca fuliginea* inkuliert. Die Pflanzen werden dann bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % im Gewächshaus aufgestellt.

20     7 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

25

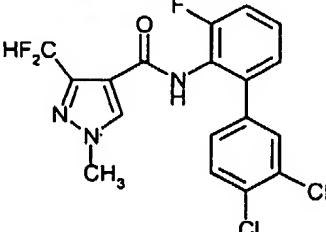
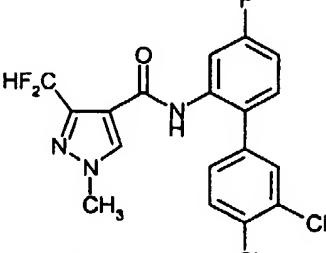
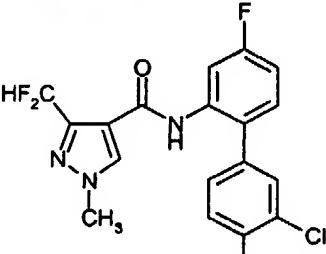
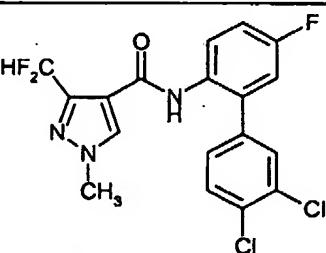
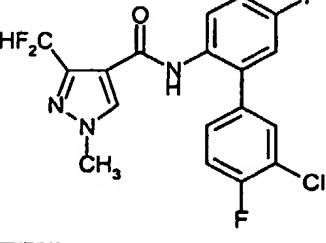
30

Tabelle B  
Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

| Wirkstoff |  | Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha | Wirkungsgrad in % |
|-----------|--|-----------------------------------|-------------------|
| 1         |  | 100                               | 100               |
| 3         |  | 100                               | 100               |
| 4         |  | 100                               | 99                |
| 5         |  | 100                               | 100               |
| 6         |  | 100                               | 98                |

- 45 -

Tabelle B  
Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

| Wirkstoff  | Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha | Wirkungsgrad in % |
|--|-----------------------------------|-------------------|
| 7     | 100                               | 100               |
| 9     | 100                               | 94                |
| 10  | 100                               | 100               |
| 11  | 100                               | 100               |
| 12  | 100                               | 100               |

Beispiel C**Venturia - Test (Apfel) / protektiv**

5      Lösungsmittel:    24,5 Gewichtsteile Aceton  
                          24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid  
Emulgator:            1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

10     Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15     Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inkuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

20     Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90 % aufgestellt.

25     10 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle C  
Venturia - Test (Apfel) / protektiv

| Wirkstoff |  | Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha | Wirkungsgrad in % |
|-----------|--|-----------------------------------|-------------------|
| 1         |  | 100                               | 100               |
| 3         |  | 100                               | 100               |
| 4         |  | 100                               | 100               |
| 5         |  | 100                               | 100               |
| 6         |  | 100                               | 100               |

Tabelle C  
Venturia - Test (Apfel) / protektiv

| Wirkstoff |  | Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha | Wirkungsgrad in % |
|-----------|--|-----------------------------------|-------------------|
| 7         |  | 100                               | 100               |
| 9         |  | 100                               | 99                |
| 10        |  | 100                               | 100               |
| 11        |  | 100                               | 100               |
| 12        |  | 100                               | 100               |

Beispiel D**Alternaria-Test (Tomate) / protektiv**

5      Lösungsmittel:      49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid  
Emulgator:      1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10     Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15     Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Alternaria solani* inkokuliert und stehen dann 24h bei 100% rel. Feuchte und 20°C. Anschließend stehen die Pflanzen bei 96 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20°C.

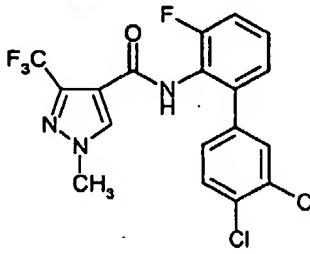
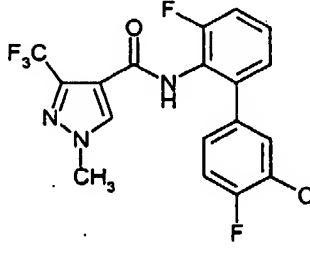
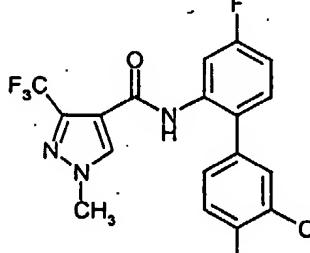
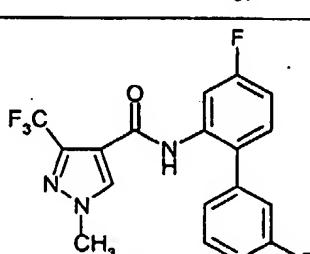
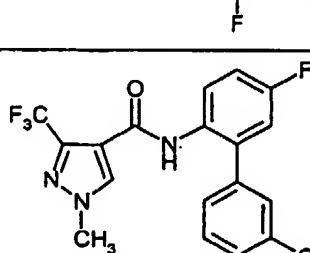
20     7 Tage nach der Inkokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

25

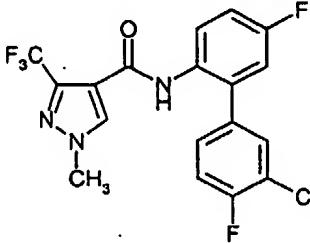
30

Tabelle D  
Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

| Wirkstoff   | Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha | Wirkungsgrad in % |
|---|-----------------------------------|-------------------|
| 1    | 750                               | 100               |
| 2    | 750                               | 100               |
| 3   | 750                               | 100               |
| 4  | 750                               | 100               |
| 5  | 750                               | 100               |

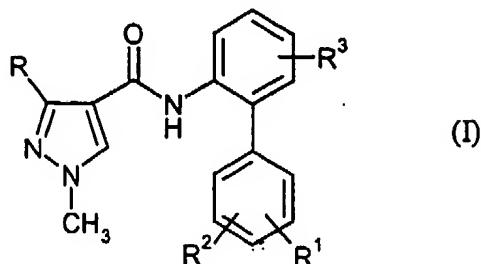
- 51 -

Tabelle D  
Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

| Wirkstoff |   | Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha | Wirkungsgrad in % |
|-----------|---|-----------------------------------|-------------------|
| 6         |  | 750                               | 100               |

**Patentansprüche**

## 1. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I)



5 in welcher

R für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

10  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen stehen,

 $R^3$  für Fluor steht.

## 2. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

15

R für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

20  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Cyclopropyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio oder Trifluormethylthio stehen,

 $R^3$  für Fluor steht.

25

## 3. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

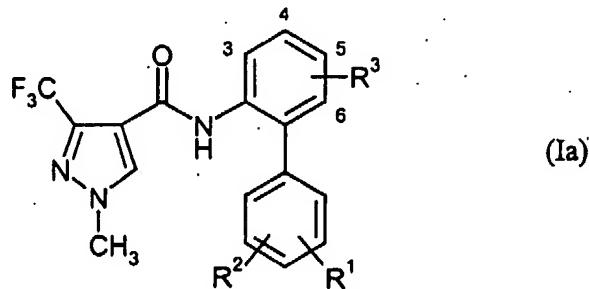
$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen,  
 $R^3$  für Fluor steht.

5        4. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher  $R^1$  für  
           Fluor und  $R^2$  für Chlor steht.

5. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher  $R^1$  für  
           Fluor und  $R^2$  für Fluor steht.

10      6. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher  $R^1$  für  
           Methyl oder Trifluormethyl steht.

7. Verbindungen der Formel (Ia),

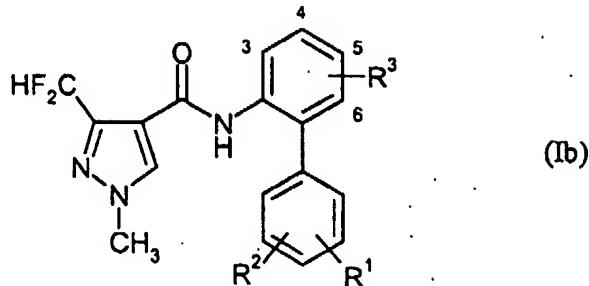


15

20

in welcher  
 $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro,  
           Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl,  
           Trichlormethyl, Trifluorethyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Difluor-  
           methoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy,  
           Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Difluormethylthio, Di-  
           fluorchlormethylthio, Trifluormethylthio stehen und  
 $R^3$  für Fluor steht.

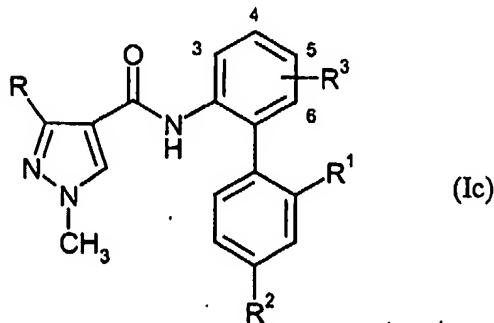
## 8. Verbindungen der Formel (Ib),



in welcher

5           R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro,  
           Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl,  
           Trichlormethyl, Trifluorethyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Difluor-  
           methoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Me-  
           thylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Difluormethylthio, Difluor-  
 10            chlormethylthio, Trifluormethylthio stehen und  
           R<sup>3</sup> für Fluor steht.

## 9. Verbindungen der Formel (Ic),



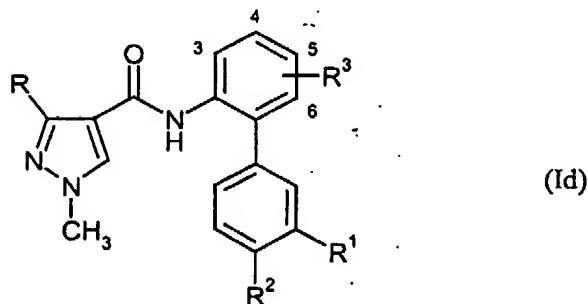
15           in welcher

          R        für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,  
           R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro,  
           Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl,  
           Trichlormethyl, Trifluorethyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Difluor-  
 20            methoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Me-

- 55 -

thylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Difluormethylthio, Difluor-  
chlormethylthio, Trifluormethylthio stehen und  
R<sup>3</sup> für Fluor steht.

## 5 10. Verbindungen der Formel (Id),



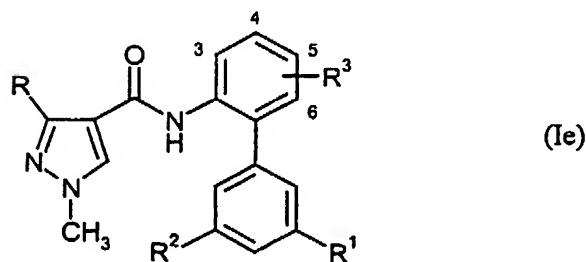
in welcher

R für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

10 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro,  
Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl,  
Trichlormethyl, Trifluorethyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Difluor-  
methoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Me-  
thylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Difluormethylthio, Difluor-  
chlormethylthio, Trifluormethylthio stehen und

15 R<sup>3</sup> für Fluor steht.

## 11. Verbindungen der Formel (Ie),



in welcher

20 R für Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Cyclopropyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Difluormethylthio, Difluorchloromethylthio, Trifluormethylthio stehen und

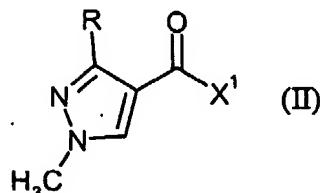
5

R<sup>3</sup> für Fluor steht.

12. Verfahren zum Herstellen von Pyrazolylcarboxaniliden der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

10

a) Pyrazolylcarbonsäurehalogenide der Formel (II)



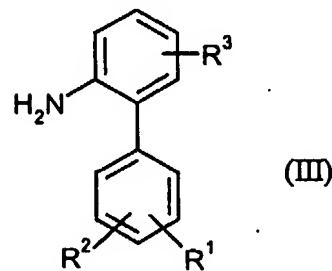
in welcher

15

R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat,

X¹ für Halogen steht,

mit Anilinderivaten der Formel (III)



20

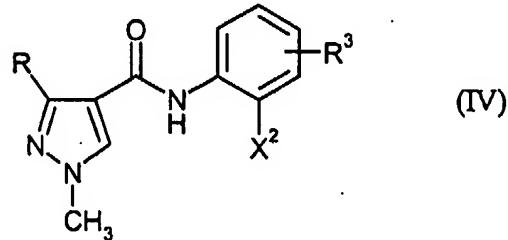
in welcher

R¹, R² und R³ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

- 57 -

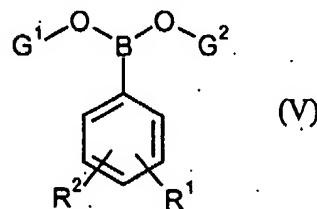
## b) Halogenpyrazolcarboxanilide der Formel (IV)



5

in welcher  
 R und R<sup>3</sup> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,  
 X<sup>2</sup> für Brom oder Iod steht,

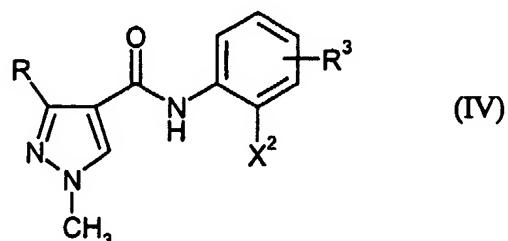
## mit Boronsäurederivaten der Formel (V)



10 in welcher  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,  
 G<sup>1</sup> und G<sup>2</sup> jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethyl-  
 ethylen stehen,

15 in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines  
 Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdün-  
 nungsmittels umgesetzt, oder

## c) Halogenpyrazolcarboxanilide der Formel (IV)

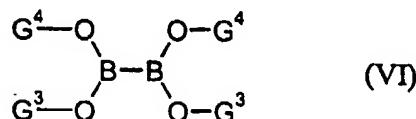


20

in welcher

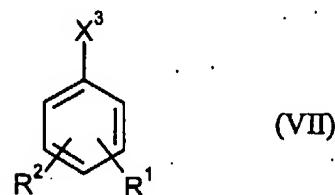
R und R<sup>3</sup> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,  
 X<sup>2</sup> für Brom oder Iod steht,

in einer ersten Stufe mit einem Diboran-Derivat der Formel (VI)



in welcher  
 G<sup>3</sup> und G<sup>4</sup> jeweils für Alkyl oder gemeinsam für Alkandiyl stehen,

10 in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und ohne Aufarbeitung in einer zweiten Stufe mit Halogenbénzolderivaten der Formel (VII)



15 in welcher  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und  
 X<sup>3</sup> für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonyloxy steht,

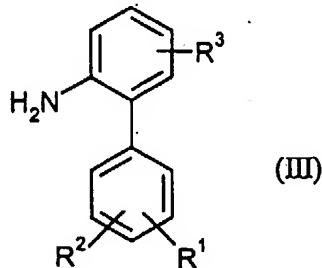
20 in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

13. Mittel zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Pyrazolylcarboxanilid der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
- 25 14. Verwendung von Pyrazolylcarboxaniliden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen.

15. Verfahren zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.

5 16. Verfahren zum Herstellen von Mitteln zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

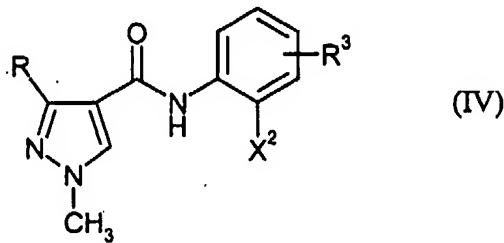
10 17. Anilinderivate der Formel (III)



in welcher

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

15 18. Halogenpyrazolcarboxanilide der Formel (IV)



in welcher

$R$  und  $R^3$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

$X^2$  für Brom oder Iod steht.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C07D231/14 A01N43/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | WO 00 14071 A (MAULER MACHNIK ASTRID ;KUGLER MARTIN (DE); STENZEL KLAUS (DE); BAY) 16 March 2000 (2000-03-16)<br>claims; examples<br>---   | 1-17                  |
| A          | WO 99 09013 A (BASF AG ;EICKEN KARL (DE); LORENZ GISELA (DE); RACK MICHAEL (DE);) 25 February 1999 (1999-02-25)<br>claims; examples<br>--- | 1-17                  |
| A          | EP 0 589 301 A (BASF AG)<br>30 March 1994 (1994-03-30)<br>claims; examples<br>---  | 1-17                  |
| A          | WO 97 08148 A (BASF AG ;EICKEN KARL (DE); RANG HARALD (DE); HARREUS ALBRECHT (DE)) 6 March 1997 (1997-03-06)<br>claims; examples<br>---    | 1-17                  |
|            | -/-  |                       |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the International filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

10 April 2003

Date of mailing of the International search report

22/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Menegaki, F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In  onal Application No

PCT/EP 03/01178

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                       | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | WO 01 42223 A (WALTER HARALD ;SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (CH))<br>14 June 2001 (2001-06-14)<br>claims; examples<br>----- | 1-17                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No  
PCT/EP 03/01178

| Patent document cited in search report | Publication date |  | Patent family member(s)  | Publication date   |
|--|------------------|--|--|--|
| WO 0014071                             | A 16-03-2000     | DE<br>AU<br>BR<br>CN<br>WO<br>EP<br>JP<br>PL<br>US                                     | 19840322 A1<br>5970399 A<br>9913383 A<br>1356985 T<br>0014071 A2<br>1161420 A2<br>2002524449 T<br>346867 A1<br>6369093 B1  | 09-03-2000<br>27-03-2000<br>22-05-2001<br>03-07-2002<br>16-03-2000<br>12-12-2001<br>06-08-2002<br>11-03-2002<br>09-04-2002   |
| WO 9909013                             | A 25-02-1999     | DE<br>AU<br>AU<br>BR<br>CA<br>CN<br>WO<br>EP<br>HU<br>JP<br>NZ<br>PL<br>US<br>ZA       | 19735224 A1<br>750273 B2<br>9069098 A<br>9811168 A<br>2301093 A1<br>1267285 T<br>9909013 A1<br>1003725 A1<br>0004463 A2<br>2001515068 T<br>502658 A<br>338735 A1<br>6147104 A<br>9807360 A       | 18-02-1999<br>11-07-2002<br>08-03-1999<br>25-07-2000<br>25-02-1999<br>20-09-2000<br>25-02-1999<br>31-05-2000<br>28-05-2001<br>18-09-2001<br>31-08-2001<br>20-11-2000<br>14-11-2000<br>17-02-2000               |
| EP 0589301                             | A 30-03-1994     | DE<br>AT<br>AU<br>AU<br>CA<br>DE<br>DK<br>EP<br>ES<br>HU<br>IL<br>JP<br>NZ<br>PT<br>US | 4231517 A1<br>219771 T<br>669732 B2<br>4742293 A<br>2105503 A1<br>59310290 D1<br>589301 T3<br>0589301 A1<br>2179047 T3<br>68762 A2<br>106849 A<br>6199803 A<br>248694 A<br>589301 T<br>5438070 A | 24-03-1994<br>15-07-2002<br>20-06-1996<br>31-03-1994<br>22-03-1994<br>01-08-2002<br>22-07-2002<br>30-03-1994<br>16-01-2003<br>28-07-1995<br>28-01-2001<br>19-07-1994<br>28-03-1995<br>29-11-2002<br>01-08-1995 |
| WO 9708148                             | A 06-03-1997     | DE<br>AU<br>WO<br>EP<br>JP<br>US   | 19531813 A1<br>6928596 A<br>9708148 A1<br>0847388 A1<br>11511449 T<br>5998450 A  | 06-03-1997<br>19-03-1997<br>06-03-1997<br>17-06-1998<br>05-10-1999<br>07-12-1999   |
| WO 0142223                             | A 14-06-2001     | AU<br>BR<br>CN<br>CZ<br>WO<br>EP   | 1856901 A<br>0016203 A<br>1382127 T<br>20021890 A3<br>0142223 A1<br>1235811 A1   | 18-06-2001<br>13-08-2002<br>27-11-2002<br>14-08-2002<br>14-06-2001<br>04-09-2002   |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II onales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01178

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D231/14 A01N43/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A          | WO 00 14071 A (MAULER MACHNIK ASTRID ;KUGLER MARTIN (DE); STENZEL KLAUS (DE); BAY) 16. März 2000 (2000-03-16)<br>Ansprüche; Beispiele<br>---   | 1-17               |
| A          | WO 99 09013 A (BASF AG ;EICKEN KARL (DE); LORENZ GISELA (DE); RACK MICHAEL (DE)); 25. Februar 1999 (1999-02-25)<br>Ansprüche; Beispiele<br>--- | 1-17               |
| A          | EP 0 589 301 A (BASF AG)<br>30. März 1994 (1994-03-30)<br>Ansprüche; Beispiele<br>---  | 1-17               |
| A          | WO 97 08148 A (BASF AG ;EICKEN KARL (DE); RANG HARALD (DE); HARREUS ALBRECHT (DE))<br>6. März 1997 (1997-03-06)<br>Ansprüche; Beispiele<br>--- | 1-17               |
|            | -/-  |                    |

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&amp;' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

10. April 2003

22/04/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Menegaki, F

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir  
ales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/01178

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                               | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A          | WO 01 42223 A (WALTER HARALD ;SYNGENTA<br>PARTICIPATIONS AG (CH))<br>14. Juni 2001 (2001-06-14)<br>Ansprüche; Beispiele<br>----- | 1-17               |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/01178

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung |  | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie   | Datum der<br>Veröffentlichung  |
|--|---|-------------------------------|--|---|--|
| WO 0014071   | A | 16-03-2000                    |  | DE 19840322 A1<br>AU 5970399 A<br>BR 9913383 A<br>CN 1356985 T<br>WO 0014071 A2<br>EP 1161420 A2<br>JP 2002524449 T<br>PL 346867 A1<br>US 6369093 B1  | 09-03-2000<br>27-03-2000<br>22-05-2001<br>03-07-2002<br>16-03-2000<br>12-12-2001<br>06-08-2002<br>11-03-2002<br>09-04-2002   |
| WO 9909013   | A | 25-02-1999                    |  | DE 19735224 A1<br>AU 750273 B2<br>AU 9069098 A<br>BR 9811168 A<br>CA 2301093 A1<br>CN 1267285 T<br>WO 9909013 A1<br>EP 1003725 A1<br>HU 0004463 A2<br>JP 2001515068 T<br>NZ 502658 A<br>PL 338735 A1<br>US 6147104 A<br>ZA 9807360 A          | 18-02-1999<br>11-07-2002<br>08-03-1999<br>25-07-2000<br>25-02-1999<br>20-09-2000<br>25-02-1999<br>31-05-2000<br>28-05-2001<br>18-09-2001<br>31-08-2001<br>20-11-2000<br>14-11-2000<br>17-02-2000               |
| EP 0589301   | A | 30-03-1994                    |  | DE 4231517 A1<br>AT 219771 T<br>AU 669732 B2<br>AU 4742293 A<br>CA 2105503 A1<br>DE 59310290 D1<br>DK 589301 T3<br>EP 0589301 A1<br>ES 2179047 T3<br>HU 68762 A2<br>IL 106849 A<br>JP 6199803 A<br>NZ 248694 A<br>PT 589301 T<br>US 5438070 A | 24-03-1994<br>15-07-2002<br>20-06-1996<br>31-03-1994<br>22-03-1994<br>01-08-2002<br>22-07-2002<br>30-03-1994<br>16-01-2003<br>28-07-1995<br>28-01-2001<br>19-07-1994<br>28-03-1995<br>29-11-2002<br>01-08-1995 |
| WO 9708148   | A | 06-03-1997                    |  | DE 19531813 A1<br>AU 6928596 A<br>WO 9708148 A1<br>EP 0847388 A1<br>JP 11511449 T<br>US 5998450 A   | 06-03-1997<br>19-03-1997<br>06-03-1997<br>17-06-1998<br>05-10-1999<br>07-12-1999   |
| WO 0142223   | A | 14-06-2001                    |  | AU 1856901 A<br>BR 0016203 A<br>CN 1382127 T<br>CZ 20021890 A3<br>WO 0142223 A1<br>EP 1235811 A1  | 18-06-2001<br>13-08-2002<br>27-11-2002<br>14-08-2002<br>14-06-2001<br>04-09-2002   |